

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 6 月 20 日 (20.06.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/48077 A1

- (51) 国際特許分類: C07C 5/29, 13/615, B01J 29/12 [JP/JP]; 〒745-0843 山口県徳山市新宮町1番1号 Yamaguchi (JP). 鶴田俊二 (TSURUTA, Shunji) [JP/JP]; 〒808-0027 福岡県北九州市若松区北湊町13-2 Fukuoka (JP). 緒方政光 (OGATA, Masamitsu) [JP/JP]; 〒212-0013 神奈川県川崎市幸区堀川町580番地 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/10548
- (22) 国際出願日: 2001 年 12 月 3 日 (03.12.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2000-375590 2000 年 12 月 11 日 (11.12.2000) JP
特願 2001-176445 2001 年 6 月 12 日 (12.06.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横網一丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小島明雄 (KOHJIMA, Akio) [JP/JP]. 小土井浩一 (KODOI, Kouichi)
- (74) 代理人: 大谷 保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目8番27号 巴町アネックス2号館4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, CZ, JP, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ADAMANTANE COMPOUND

(54) 発明の名称: アダマンタン類の製造方法

(57) Abstract: A process for producing an adamantane compound which is a hydrocarbon having an adamantane structure by isomerizing a C₁₀ or higher tricyclic saturated hydrocarbon, characterized in that the isomerization is conducted with the aid of a catalyst comprising a zeolite and, supported thereon by the ion-exchange method, one or more members selected among the metals in Group VIII of the Periodic Table (Groups 8 to 10 of the New Periodic Table). The process enables an adamantane compound to be efficiently produced with a solid catalyst without using hydrogen chloride.

(57) 要約:

炭素数 10 以上の三環式飽和炭化水素を異性化してアダマンタン構造を有する炭化水素を製造するにあたり、周期律表の第VIII族（新周期律表では第 8 ～ 10 族）の金属から選ばれた 1 種又は 2 種以上をイオン交換法によりゼオライトに担持した触媒を用いることを特徴とするアダマンタン類の製造方法である。塩化水素を用いなくて、固体触媒を用いてアダマンタン類を効率よく製造しうる方法を提供する。

WO 02/48077 A1

明 細 書

アダマンタン類の製造方法

技術分野

本発明は、炭素数10以上の三環式飽和炭化水素を異性化してアダマンタン構造を有する炭化水素を製造する方法に関し、特に、塩化水素を用いなくて、固体触媒を用いてアダマンタン類を効率よく製造しうる方法に関するものである。

背景技術

アダマンタンは、ジシクロペンタジエン（以下、DCPDと略記することがある。）を水添して得られるトリメチレンノルボルナン（以下、TMNと略記することがある。）を触媒により異性化させることによって得られる化合物である。工業的には、従来、触媒として塩化アルミニウムが用いられている。しかし、塩化アルミニウムを触媒としてアダマンタンを製造する場合、触媒を大量に使用する必要がある。しかも、この触媒は、反応中に重質分と錯形成するため、再使用することができない。したがって、この方法を用いた場合、大量の廃アルミニウムが生成することとなり、廃棄処理は環境汚染という問題を生じさせることになる。また、塩化アルミニウムは、腐食性が強いため、高価な耐腐食性材質の装置を使用する必要がある。さらに、塩化アルミニウムを用いた場合、生成したアダマンタンが着色するため、再結晶工程及び活性炭などによる脱色工程が必要となり、後処理が煩雑になるという欠点を有する。

他方、固体触媒として、希土類金属あるいはアルカリ土類金属を用いて陽イオン交換したゼオライトに白金，レニウム，ニッケル，コバルト等の活性金属を含む浸法で担持したものが知られている（特公昭52-2909号公報参照）。しかしながら、このような固体触媒を用いた場合でも、塩化水素を共存させないと、

アダマンタンの収率が低い（TMN転化率79.5%，アダマンタン選択率10.1%，アダマンタン収率8.0%）。したがって、塩化水素は、必要不可欠であり、塩化水素の強い腐食性のため、高価な耐腐食性材質の装置を使用する必要がある（特公昭52-2909号公報参照）。

発明の開示

本発明は、前記の課題を解決するためなされたもので、塩化水素を用いずに、固体触媒を用いてアダマンタン類を効率よく製造する方法を提供することを目的とする。

本発明者らは、鋭意研究の結果、固体触媒として、周期律表の第VIII族金属（新周期律表では第8～10族の金属）のうちの少なくとも1種をイオン交換法によりゼオライトに担持させた触媒を用いることによって、上記課題を達成しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、炭素数10以上の三環式飽和炭化水素を異性化してアダマンタン構造を有する炭化水素を製造するにあたり、周期律表の第VIII族（新周期律表では第8～10族）の金属から選ばれた1種又は2種以上をイオン交換法によりゼオライトに担持した触媒を用いることを特徴とするアダマンタン類の製造方法を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の方法に使用する触媒は、前記のように、周期律表の第VIII族（新周期律表では第8～10族）の金属から選ばれた1種又は2種以上をイオン交換法によりゼオライトに担持したものである。

ここで、周期律表の第VIII族の金属としては、特に制限はなく、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム及び白金があり、これらのうち、白金が特に好ましい。

本発明に用いる触媒は、上記のような金属を、例えば、金属塩又は金属錯塩水溶液としてゼオライトと接触させ、Y型やX型のゼオライト中のカチオンサイト（例えば、 H^+ 、 NH_4^+ 等）をイオン交換し、乾燥し、焼成することによって得られる。担持する金属の量は、特に制限はないが0.1重量%以上であるのが好ましい。

触媒の形状は、粉末、粒状など任意であってよい。

本発明の方法に用いる原料物質は、炭素数10以上の三環式飽和炭化水素であり、具体的には、例えば、トリメチレンノルボルナン（テトラヒドロジシクロペンタジエン）、ジメチルトリメチレンノルボルナン、パーヒドロアセナフテン、パーヒドロフルオレン、パーヒドロフェナレン、1,2-シクロペンタノパーヒドロナフタリン、パーヒドロアントラセン、パーヒドロフェナントレン、9-メチルパーヒドロアントラセンなどである。これらの三環式飽和炭化水素は、公知の方法、例えば、対応する不飽和炭化水素の水素添加によって製造することができる。

本発明の方法において異性化反応は、上記の触媒の存在下に、反応温度が150～500℃、好ましくは200～400℃、反応圧力が常圧若しくは加圧の条件で行う。反応形式は、連続式又は回分式であってよい。この反応を水素の共存下で行うのが、アダマンタン類の収率向上の点から好ましい。

触媒の使用量は、回分式の場合、0.01～2（触媒重量／原料重量）、好ましくは0.05～1（触媒重量／原料重量）とする。

触媒の再生は、空気中で焼成するなどの方法によって行うことができる。

次に、実施例及び比較例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。

実施例1

SiO_2 / Al_2O_3 モル比が5.0のNa型Y型ゼオライト（以下NaYと

称する) 235 g を 2000 g の純水に攪拌懸濁し、これに硫酸アンモニウム 114 g を添加溶解した後、60℃に加温して30分間攪拌した。このスラリーを濾過後2500 g の純水をかけて洗浄した。これを110℃で一晩乾燥し、空气中600℃で3時間焼成して1次イオン交換品を得た。この1次イオン交換品を純水2000 g に懸濁し、これに228 g の硫酸アンモニウムを添加後、95℃に加温して30分間攪拌した。その後2000 g の純水で洗浄した。この操作を3回繰り返して、得られた2次イオン交換品をNH₄型Y型ゼオライト(以下NH₄Yと称する)とした。得られたNH₄Y 178 g を管状容器に入れ、100%水蒸気下、510℃で30分間スチーミングを行った。これを純水2000 g に攪拌懸濁した後、25%硫酸283 g を30分かけて添加した。その後スラリーの液温を95℃に上げ、1時間酸処理を行った。これを濾過後洗浄し、110℃で一晩乾燥してプロトン型超安定Y型ゼオライト(以下HUSYと称する)を得た。このHUSYの格子定数は24.47であり、これよりBreckの式より求めたSiO₂/Al₂O₃モル比は10.4であった。得られたHUSY 170 g を2000 g の純水に攪拌懸濁し、これに1.71%塩化テトラアンミン白金水溶液を180 g 添加し、60℃で30分間攪拌した。これを濾過洗浄したものを110℃で一晩乾燥して0.93%Pt/HUSYを得た。

得られた触媒8 g とトリメチレンノルボルナン(TMN) 40 g を内容積100 ml のオートクレーブに仕込み、2 MPa まで水素で加圧した。室温から250℃まで2時間で昇温し、250℃に到達した後、2時間反応を行った。反応結果を第1表に示す。

なお、TMN転化率、アダマンタン選択率及びアダマンタン収率は、それぞれ下記の式により算出したものである。

$$\text{TMN転化率} = (1 - \text{反応後のTMN重量} / \text{反応前のTMN重量}) \times 100$$

$$\text{アダマンタン選択率} = [\text{生成アダマンタン重量} / (\text{反応前のTMN重量} - \text{反応後のTMN重量})] \times 100$$

$$\text{アダマンタン収率} = \text{TMN転化率} \times \text{アダマンタン選択率} / 100$$

比較例 1

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が 5.0 の NaY 235 g を 2000 g の純水に攪拌懸濁し、これに硫酸アンモニウム 114 g を添加溶解した後、60℃に加温して30分間攪拌した。このスラリーを濾過後2500 g の純水をかけて洗浄した。これを110℃で一晩乾燥し、空气中600℃で3時間焼成して1次イオン交換品を得た。この1次イオン交換品を純水2000 g に懸濁し、これに228 g の硫酸アンモニウムを添加後、95℃に加温して30分間攪拌した。その後2000 g の純水で洗浄した。この操作を3回繰り返し、得られた2次イオン交換品を NH_4Y とした。得られた NH_4Y 178 g を管状容器に入れ、100%水蒸気下510℃で30分間スチーミングを行った。これを純水2000 g に攪拌懸濁した後、25%硫酸283 g を30分かけて添加した。その後、スラリーの液温を95℃に上げ1時間酸処理を行った。これを濾過後洗浄し、110℃で一晩乾燥してHUSYを得た。このHUSYの格子定数は24.47であり、これよりBreckの式より求めた $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は10.4であった。

0.1625 g の $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を純水4 ml に溶かした水溶液を調製した。得られた触媒HUSY 10 g を混練しながら塩化テトラアンミン白金水溶液を徐々に加えた。全ての水溶液を添加した後、130℃で12時間乾燥した。さらに、空気気流中、300℃で3時間焼成した（ボアフィリング法による担持、Pt担持量0.9重量%）。

このようにして得られた触媒を用いた以外は、実施例1と同様に反応を行い、反応結果を第1表に示す。

比較例 2

上記の方法で調製した触媒HUSY 10 g を内容積200 ml のナス型フラスコに入れた。0.1625 g の $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を純水100 ml に

溶かした水溶液を加え、2時間攪拌した。攪拌終了後、ロータリーエバポレータにより80℃で水を留去した。得られた触媒粉を130℃で12時間乾燥した後、空気気流中300℃で3時間焼成した（蒸発乾固法による担持、Pt担持量0.9重量%）。

このようにして得られた触媒を用いた以外は、実施例1と同様に反応を行い、反応結果を第1表に示す。

第 1 表

	TMN転化率 (重量%)	アダマンタン選択率 (重量%)	アダマンタン収率 (重量%)
実施例1	96.1	20.6	19.8
比較例1	75.4	16.7	12.6
比較例2	63.5	14.6	9.3

実施例2

SiO₂/Al₂O₃モル比が5.0のNaY235gを2000gの純水に攪拌懸濁し、これに硫酸アンモニウム114gを添加溶解した後、60℃に加温して30分間攪拌した。このスラリーを濾過後2500gの純水をかけて洗浄した。これを110℃で一晩乾燥し、空气中600℃で3時間焼成して1次イオン交換品を得た。この1次イオン交換品を純水2000gに懸濁し、これに228gの硫酸アンモニウムを添加後、95℃に加温して30分間攪拌した。その後2000gの純水で洗浄した。この操作を3回繰り返す、得られた2次イオン交換品をNH₄Yとした。これを500℃で3時間焼成してHYを得た。得られたHY170gを純水2000gに攪拌懸濁し、これに1.71%塩化テトラアンミン白金水溶液を180g添加し、60℃で30分間攪拌した。これを濾過洗浄したものを110℃で一晩乾燥して0.88%Pt/HYを得た。

得られた触媒4gをステンレス鋼（SUS）製の反応管に充填し、常圧で空気気流下に300℃で3時間焼成した。反応管内を窒素置換した後、水素気流下に

300℃で3時間水素還元した。

その後、TMN及び水素の供給を開始し、250℃、2MPa、重量空間速度(WHSV)=2.4h⁻¹(TMN基準)、水素/TMNのモル比=2の条件で連続的に反応を行った。TMNの供給開始50時間後の結果を第2表に示す。

比較例 3

SiO₂/Al₂O₃モル比が5.0のNaY235gを2000gの純水に攪拌懸濁し、これに硫酸アンモニウム114gを添加溶解した後、60℃に加温して30分間攪拌した。このスラリーを濾過後2500gの純水をかけて洗浄した。これを110℃で一晩乾燥し、空气中600℃で3時間焼成して1次イオン交換品を得た。この1次イオン交換品を純水2000gに懸濁し、これに228gの硫酸アンモニウムを添加後、95℃に加温して30分間攪拌した。その後2000gの純水で洗浄した。この操作を3回繰り返し、得られた2次イオン交換品をNH₄Yとした。これを500℃で3時間焼成してHYを得た。

0.1625gのPt(NH₃)₄Cl₂・H₂Oを純水4mlに溶かした水溶液を調製し、上記の操作で得られた触媒HY10gを混練しながら塩化テトラアンミン白金水溶液を徐々に加えた。全ての水溶液を添加した後、130℃で12時間乾燥した。さらに、空気気流中、300℃で3時間焼成した(ポアフィリング法による担持、Pt担持量0.9重量%)。

このようにして得られた触媒を用いた以外は、実施例2と同様に反応を行い、TMNの供給開始50時間後の反応結果を第2表に示す。

比較例 4

上記の方法で調製した触媒HY10gを内容積200mlのナス型フラスコに入れた。0.1625gのPt(NH₃)₄Cl₂・H₂Oを純水100mlに溶かした水溶液を加え、2時間攪拌した。攪拌終了後、ロータリーエバポレータにより80℃で水を留去した。得られた触媒粉を130℃で12時間乾燥した後、空気気流中300℃で3時間焼成した(蒸発乾固法による担持、Pt担持量1重量%)。

%)。

このようにして得られた触媒を用いた以外は、実施例 2 と同様に反応を行い、TMN の供給開始 5 0 時間後の反応結果を第 2 表に示す。

第 2 表

	TMN 転化率 (重量%)	アダマンタン選択率 (重量%)	アダマンタン収率 (重量%)
実施例 2	5 2 . 6	1 3 . 3	7 . 0
比較例 3	3 3 . 9	1 0 . 2	3 . 5
比較例 4	2 2 . 1	8 . 8	1 . 9

実施例 3

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が 5 . 0 の $\text{NaY} 235 \text{ g}$ を 2000 g の純水に攪拌懸濁し、これに希薄な硝酸を添加して懸濁スラリーの pH を 5 . 5 とした。別に、硝酸ランタン六水和物 246 g を 500 g の温水に溶解した。この硝酸ランタン溶液を前記懸濁スラリーに徐々に混合した。その後 90°C に加温して、30 分後、濾過洗浄した。これを 110°C で 1 晩乾燥後、 600°C で 3 時間焼成した。

この粉末を再度 2000 g の純水に攪拌懸濁したスラリーに硫酸アンモニウム 228 g を添加し、 95°C で 30 分間攪拌した。その後濾過洗浄した。洗浄ケーキを再度 2000 g の水に懸濁し、同様のイオン交換操作を継続して 2 回行った。その後、 110°C で 1 晩乾燥し、これを管状容器に入れ、 100% 水蒸気下、 510°C で 30 分間スチーミングを行った。得られた粉末を純水 2000 g に懸濁し、 25% 硫酸 32 g をゆっくり添加した後、 95°C で 30 分間加熱した。その後濾過洗浄を行った。これを再度純水 2000 g に懸濁し、 180 g の 1.71% 塩化テトラアンミン白金水溶液を添加して、 60°C で 30 分間攪拌を行った。これを濾過洗浄した後、 110°C で 1 晩乾燥して Pt を 0.87 重量%イオン交換により担持した La 含有 USY 型ゼオライトを得た。

このようにして得られた触媒を用い、反応温度を325℃、反応圧力を5 MPaに変更した以外は実施例2と同様に反応を行った。TMNの供給開始50時間後の結果を第3表に示す。

比較例5

SiO₂ / Al₂ O₃ モル比が5.0のNaY 235 gを2000 gの純水に攪拌懸濁し、これに希薄な硝酸を添加して懸濁スラリーのpHを5.5とした。別に、硝酸ランタン六水和物246 gを500 gの温水に溶解した。この硝酸ランタン溶液を前記懸濁スラリーに徐々に混合した。その後90℃に加温して、30分後、濾過洗浄した。これを110℃で1晩乾燥後、600℃で3時間焼成した。

この粉末を再度2000 gの純水に攪拌懸濁したスラリーに硫酸アンモニウム228 gを添加し、95℃で30分間攪拌した。その後濾過洗浄した。洗浄ケーキを再度2000 gの水に懸濁し、同様のイオン交換操作を継続して2回行った。その後、110℃で1晩乾燥し、これを管状容器に入れ、100%水蒸気下、510℃で30分間スチーミングを行った。得られた粉末を純水2000 gに懸濁し、25%硫酸32 gをゆっくり添加した後、95℃で30分間加熱した。濾過洗浄を行った後、110℃で1晩乾燥してLa含有USY型ゼオライトを得た。0.1265 gのPt (NH₃)₄ Cl₂ · H₂ Oを純水4 mlに溶かした水溶液を調製し、上記の操作で得られたLa含有USY型ゼオライト触媒10 gを混練しながら塩化テトラアンミン白金水溶液を徐々に加えた。全ての水溶液を添加した後、130℃で12時間乾燥した。さらに、空気気流中、300℃で3時間焼成した（ポアフィリング法による担持、Pt担持量0.9重量%）。

このようにして得られた触媒を用いた以外は、実施例3と同様に反応を行い、TMNの供給開始50時間後の反応結果を第3表に示す。

実施例4

実施例3で得られた触媒を用い、反応温度を350℃に変更した以外は実施例

3と同様に反応を行った。TMNの供給開始50時間後の結果を第3表に示す。

比較例 6

比較例5で得られた触媒を用い、反応温度を350℃に変更した以外は比較例5と同様に反応を行った。TMNの供給開始50時間後の結果を第3表に示す。

第 3 表

	反応温度 (℃)	TMN転化率 (重量%)	アダマンタン選択率 (重量%)	アダマンタン収率 (重量%)
実施例 3	325	91.2	15.3	14.0
比較例 5	325	65.4	13.8	9.0
実施例 4	350	95.2	12.8	12.2
比較例 6	350	70.5	10.1	7.1

産業上の利用可能性

本発明により、固体触媒として、周期律表の第VIII族（新周期律表では第8～10族）の金属から選ばれた1種又は2種以上をイオン交換法によりゼオライトに担持した触媒を用いることにより、同じ金属をポアフィリング法や蒸発乾固法等の含浸法で担持した触媒を用いた場合に比べて、アダマンタン類の収率を著しく向上することができ、しかも、製造時に塩化水素など、強い腐食性の物質を用いないので、製造装置に耐腐食性の材料を用いる必要がなく、アダマンタン類を安価に効率よく製造することができる。

請求の範囲

1. 炭素数10以上の三環式飽和炭化水素を異性化してアダマンタン構造を有する炭化水素を製造するにあたり、周期律表の第VIII族（新周期律表では第8～10族）の金属から選ばれた1種又は2種以上をイオン交換法によりゼオライトに担持した触媒を用いるアダマンタン類の製造方法。
2. 炭素数10以上の三環式飽和炭化水素が、トリメチレンノルボルナン（テトラヒドロジシクロペンタジエン）、ジメチルトリメチレンノルボルナン、パーヒドロアセナフテン、パーヒドロフルオレン、パーヒドロフェナレン、1,2-シクロペンタノパーヒドロナフタリン、パーヒドロアントラセン、パーヒドロフェナントレン又は9-メチルパーヒドロアントラセンである請求項1記載のアダマンタン類の製造方法。
3. 周期律表の第VIII族（新周期律表では第8～10族）の金属が、白金である請求項1記載のアダマンタン類の製造方法。
4. ゼオライトが、Y型ゼオライトである請求項1記載のアダマンタン類の製造方法。
5. ゼオライトに担持する金属の量が、触媒量の0.1重量%以上である請求項1記載のアダマンタン類の製造方法。
6. 触媒の存在下、反応温度が150～500℃、反応圧力が常圧若しくは加圧下で異性化する請求項1記載のアダマンタン類の製造方法。
7. 触媒の存在下、反応温度が200～400℃、反応圧力が常圧若しくは加圧下で異性化する請求項1記載のアダマンタン類の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/10548

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C5/29, 13/615, B01J29/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C5/27-5/31, 13/615, B01J29/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2-6855 A (Kawasaki Steel Corporation), 11 January, 1990 (11.01.1990) (Family: none)	1, 2, 4-7 3
Y	US 3944626 A (HONNA, Kosaku; SHIMIZU, Nobuaki; KURISAKI, Konomu), 16 March, 1976 (16.03.1976) & JP 49-133362 A & JP 50-32154 A & DE 2419620 A1 & FR 2227247 A1 & GB 1407960 A & CH 599078 A	3
Y	JP 60-246333 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 06 December, 1985 (06.12.1985) (Family: none)	3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
29 January, 2002 (29.01.02)

Date of mailing of the international search report
12 February, 2002 (12.02.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C5/29, 13/615, B01J29/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C5/27-5/31, 13/615, B01J29/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2-6855 A (川崎製鉄株式会社)	1, 2, 4-7
Y	1990. 01. 11 (ファミリーなし)	3
Y	US 3944626 A (HONNA, Kosaku; SHIMIZU, Nobuaki; KURISAKI, Konomu) 1976. 03. 16 & JP 49-133362 A & JP 50-32154 A & DE 2419620 A1 & FR 2227247 A1 & GB 1407960 A & CH 599078 A	3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 01. 02

国際調査報告の発送日

12.02.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤森 知郎

4 H

9357

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 60-246333 A (出光興産株式会社) 1985. 12. 06 (ファミリーなし)	3